

500,475

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/000743 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03C 3/097,
4/00, A61K 6/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006644

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juni 2003 (24.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 28 381.8 25. Juni 2002 (25.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): DEGUDENT GMBH [DE/DE]; Rodenbacher
Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRUMBHOLZ, Klaus
[DE/DE]; Grünewaldstr. 3, 63225 Langen (DE).

(74) Anwalt: STOFFREGEN, Hans-Herbert; Friedrich-
Ebert-Anlage 11b, 63450 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OPALESCENT GLASS-CERAMIC PRODUCT

(54) Bezeichnung: OPALESZIERENDE GLASKERAMIK

(57) Abstract: The invention relates to an opalescent glass-ceramic product, especially an opalescent glass-ceramic product as a dental material or as an additive to or component of dental material, comprising at least the components SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, Na₂O, K₂O, CaO and Me(IV)O₂. In order to obtain improved opalescence with improved transparency, in addition to fluorescence, thermal expansion and a combustion temperature adapted to other materials, the opalescent ceramic product is devoid of ZrO₂ and TiO₂ or is essentially devoid of ZrO₂ and TiO₂, such that the Me(II)O content in the glass ceramic is less than approximately 4 wt. % and the Me(IV)O₂ content amounts to approximately 0.5 - 3 wt. %. The invention also relates to a method for the production of the opalescent glass-ceramic product. The glass-ceramic product can be used as dental material or as an additive to or a component of dental material.

(57) Zusammenfassung: Opaleszierende Glaskeramik Die Erfindung bezieht sich auf eine opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, umfassend zumindest die Komponenten SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, Na₂O, K₂O, CaO sowie Me(IV)O₂. Um eine verbesserte Opaleszenz bei gleichzeitig verbesserter Transparenz sowie eine auf andere Materialien abgestimmte Brenntemperatur und Wärmedehnung sowie Fluoreszenz zu erreichen ist vorgesehen, dass die opaleszierende Keramik ZrO₂ und TiO₂ frei oder im Wesentlichen von ZrO₂ und TiO₂ frei ist, dass die Glaskeramik einen Me(II)O-Gehalt von weniger als in etwa 4 Gew.-% aufweist und dass der Me(IV)O₂-Gehalt in etwa 0,5 bis 3 Gew.-% beträgt. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung der opaleszierenden Glaskeramik vorgeschlagen. Die Glaskeramik kann als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial verwendet werden.

WO 2004/000743 A1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Opaleszierende Glaskeramik

Die Erfindung bezieht sich auf eine opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, enthaltend zumindest die Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO sowie Me(IV)O_2 . Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung einer opaleszierenden Glaskeramik sowie auf die Verwendung einer solchen.

Opaleszierende Gläser sind beispielsweise aus der EP 0 622 342 B1 bekannt. In der EP 0 622 342 B1 wird ein opaleszierendes Glas auf der Basis von $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CeO}_2$ offenbart. Die dort angegebenen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) sind entweder viel zu hoch (Beispiele 5, 15, 26, 27 mit $\text{WAK} \geq 15,1$) oder viel zu niedrig ($\text{WAK} \leq 10,8$), um für die bevorzugte Verwendung des Materials als Verblendkeramik für metallische Zahnrestorationen in reiner Form einsetzbar zu sein. Für die Verblendung gängiger Legierungen ist ein Verschneiden mit weiteren Gläsern notwendig.

Außerdem haben Versuche ergeben, dass die aus EP 0 622 342 B1 bekannten Glaskeramiken zu trüb sind, so dass eine gute Ästhetik nicht gewährleistet ist. Insgesamt zeigen die aus EP 0 622 342 B1 bekannten opaleszierenden Glaskeramiken zu schwache und nur geringe brennstabile Opaleszenz, eine zu hohe Opazität und weisen keine Fluoreszenz auf.

Aus der US 6,022,819 ist ein Porzellanwerkstoff bestimmt für den Dentalbereich bekannt. Dieser weist als Bestandteile TiO_2 bzw. ZrO_2 auf. Der SiO_2 -Anteil beträgt vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-%.

Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zu Grunde, eine opaleszierende Glaskeramik, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Verfügung zu stellen, das eine verbesserte Opaleszenz bei gleichzeitig verbesserter Transparenz und eine auf andere Materialien abgestimmte Brenntemperatur bzw. Wärmeausdehnungskoeffizienten sowie Fluoreszenz aufweist.

Das Problem wird erfindungsgemäß durch eine opaleszierende Glaskeramik der eingangs genannten Art im Wesentlichen dadurch gelöst, dass die opaleszierende Glaskeramik ZrO_2 und TiO_2 frei ist, dass die Glaskeramik einen Me(II)O -Gehalt von weniger als 4 Gew.-% aufweist und dass der Me(IV) O_2 -Gehalt 0,5 bis in etwa 3 Gew.-% beträgt. In bevorzugter Weise ist vorgesehen, dass sich der Me(IV) O_2 - Gehalt aus 0 – 1 Gew.-% CeO_2 und 0 – 2,5 Gew.-% SnO_2 zusammensetzt.

Insbesondere beträgt der Me (II)O -Gehalt 2 – 3,5 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 – 3 Gew.-%.

Eine bevorzugte Zusammensetzung enthält die folgenden Komponenten:

Komponente	Gew.-%
SiO_2	55 – 62
Al_2O_3	13 – 17
B_2O_3	0 – 2

P ₂ O ₅	1,5 – 3
Li ₂ O	0 – 2
Na ₂ O	7 – 12
K ₂ O	8 – 12
MgO	0 – 2
CaO	1 – 4
BaO	0 – 2
Tb ₂ O ₃	0 – 3
Me(IV)O ₂	0,5 – 3

wobei die angegebene Menge Me(IV)O₂ aus 0 – 1 Gew.-% CeO₂ und 0 – 2,5 Gew.-% SnO₂ gebildet ist.

Insbesondere zeichnet sich die Zusammensetzung der Glaskeramik durch folgende Komponenten aus:

Komponente	Gew.-%
SiO ₂	58 - 60
Al ₂ O ₃	14 – 15
P ₂ O ₅	2,3 – 2,6
Na ₂ O	9,5 – 10,5
K ₂ O	9 - 10
CaO	2,8 – 3,0
SnO ₂	1,3 – 1,6
CeO ₂	0,3 – 0,4
Tb ₂ O ₃	0 – 2,0

Erfindungsgemäß wird eine verbesserte Opaleszenz durch Entmischungen der Gläser auf Grund von P₂O₅ – und SnO₂ – Gehalten erreicht. Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) der erfindungsgemäßen Keramik liegt im Bereich von 9,0 – 13,5 x 10⁻⁶/K und kann über den K₂O-Gehalt gesteuert werden.

Durch zusätzliches Einschmelzen von CeO_2 und/oder Tb_2O_3 kann erreicht werden, dass die Glaskeramik fluoresziert, eine für Dentalkeramik wünschenswerte Eigenschaft. Durch eine Kombination beider Oxide wird eine starke, neutrale Fluoreszenz erreicht.

Des Weiteren kann die anwendungstechnische Brenntemperatur der Keramik über den Anteil an B_2O_3 , Li_2O und Na_2O gesteuert und gewünschten Werten angepasst werden. Die anwendungstechnisch relevante Brenntemperatur der erfindungsgemäßen Keramiken liegt im Bereich von 870 bis 970 °C.

Insgesamt wird eine Glaskeramik zur Verfügung gestellt, die bezüglich ästhetischer Verblendkeramik sämtlichen Anforderungen genügt.

Ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glaskeramik zeichnet sich durch folgende Verfahrensschritte aus:

- 1.) Einwaage der Komponenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6;
- 2.) Mischen des Gemenges vorzugsweise in einem Rhönradmischer;
- 3.) Schmelzen des Gemenges in einem vorzugsweise gasbeheizten Ofen wie Tropftiegelofen bei vorzugsweise ca. 1500 °C;
- 4.) Abschrecken der aus dem Ofen heraustretenden Schmelze in einem Wasserbad und anschließendes Trocknen;
- 5.) kurzzeitiges Mahlen der so erhaltenen Fritte in einer Mühle (z. B. Kugelmühle);
- 6.) Tempern der Fritte;
- 7.) Einfüllen der Fritte nach Trocknung in eine Mühle wie Kugelmühle und Mahlen bis vorzugsweise ca. 10000 Umdrehungen;
- 8.) Sieben der gemahlenen Fritte durch ein Sieb, wobei der Siebdurchgang das Endprodukt bildet.

Vorzugsweise wird das Tempern der Fritte auf folgende Weise durchgeführt:

- a. Aufschichten der gemahlene Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten.
- b. Einstellen der Schamottplatten in einen auf ca. 960 °C aufgeheizten Ofen (z. B. Elektroofen),
- c. Entnahme der Platten aus dem Ofen nach ca. 40 Minuten,
- d. Abschrecken der zusammengeschmolzenen Frittekuchen in einem Wasserbad.

Die gemahlene Fritte wird bevorzugt durch ein Sieb mit einer Maschenweite M im Bereich von $80\text{ }\mu\text{m} \leq M \leq 120\text{ }\mu\text{m}$ vorzugsweise $M = 100\text{ }\mu\text{m}$ gesiebt.

Im Unterschied zu der aus EP 0 622 342 B1 bekannten Glaskeramik kommt die erfindungsgemäße Glaskeramik ohne ZrO_2 und TiO_2 aus und der Me (II)O-Gehalt bleibt unterhalb von 3 Gew.-%. Durch Einschmelzung von CeO_2 und Tb_2O_3 hat die erfindungsgemäße Opalkeramik außerdem Fluoreszenz. Ferner kann die Brenntemperatur an den gewünschten Anwendungszweck angepasst werden. Durch gezielte Leucit-Kristallisation lässt sich bei der erfindungsgemäßen Keramik die Wärmedehnung so einstellen, dass sie insbesondere zur Verblendung metallischer Gerüstwerkstoffe einsetzbar ist.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen -für sich und/oder in Kombination-, sondern auch aus den der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmenden bevorzugten Ausführungsbeispielen.

Die Erfindung wird anhand nachstehender Ausführungsbeispiele erläutert, wobei die Proben 1, 2, 8 bis 21 als bevorzugt und die Proben 11 und 13 als besonders bevorzugt zu bezeichnen sind. Die Zusammensetzungen der Opalkeramik sind der Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I (Spalten 1 – 12)

Probe	Ivo.15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Gewichts %													
SiO ₂	55,34	59,78	59,05	60,01	58,03	56,22	59,83	55,53	58,44	58,93	58,02	59,08	58,72
Al ₂ O ₃	16,09	14,52	14,63	16,45	15,91	16,83	16,4	14,71	14,23	14,44	14,34	14,48	14,78
B ₂ O ₃	0,22	0,44	0,44			1,09	1,07	2,23	0,44		1,1		
P ₂ O ₅	2,59	2,32	2,42	2,33	2,38	2,06	1,4	2,46	2,44	2,43	2,43	2,43	2,44
Li ₂ O				1,28	1,31	1,1	1,29	0,45					
Na ₂ O	9,08	9,36	9,3	4,44	6,39	5,91	6	9,97	9,84	10,03	10,01	10,04	9,13
K ₂ O	11,88	9,09	9,23	13,49	12,96	13,11	12,86	10	9,63	9,21	9,15	9,24	10,19
MgO													
CaO	2,6	2,97	2,95	0,09	1,3	1,91	0,09	2,88	2,98	2,97	2,97	2,97	2,97
BaO													
Tb ₂ O ₃													
SnO ₂		1,52	0,88	0,85	0,86	0,87		1,45	0,89	0,88	0,88	1,43	1,44
CeO ₂			1,1	1,06	0,86	0,87	1,07	0,33	1,11	1,1	1,1	0,33	0,33
ZrO ₂	1,9												
TiO ₂	0,3												
errechneter Wärmeausdehnungskoeff. (Alpha x 10exp.-6/K)													
	10,73	9,91	9,98	9,64	10,53	10,23	9,96	10,58	10,35	10,31	10,02	10,32	10,28
anwendungstechnisch relevante Brenntemperatur in °C													
	960	940	940	980	920	940	940	870	920	940	920	940	950
Temperatur der Glasfritte (Min. / °C)													
	60/950	30/950	30/950		30/950		30/950	30/890	30/930	30/960	30/940	60/950	40/960
gemessener WAK													
	n.b.	n.b.	9,71		n.b.		17	n.b.	12,01	n.b.	n.b.	11,08	12,8
optische Werte													
L*	69,7	77,1	76,6		trüb		81,4	65,8	79,8	80,5	80,9	81	79
transp.													
b*tra.-	26,5	31,6	32,8				9,4	27,4	25,6	29,3	34,9	30,3	32,9
b*ref.													

Tabelle I (Spalten 13 – 22)

Probe	13	13 Zr/Ti	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Gewichts %											
SiO ₂	58,48	58,48	57,19	58,97	58,1	57,19	57,67	57,86	57,86	58,22	58,22
Al ₂ O ₃	14,61	14,61	14,31	14,66	14,51	14,31	14,41	14,43	14,43	14,62	14,7
B ₂ O ₃											
P ₂ O ₅	2,44	2,44	2,44	2,04	2,85	2,44	2,44	2,44	2,44	2,46	2,51
Li ₂ O											0,67
Na ₂ O	9,9	9,9	9,85	9,91	9,88	9,85	9,86	9,87	9,87	9,19	9,21
K ₂ O	9,93	9,93	9,79	9,8	10,03	9,79	9,85	9,86	9,86	10,94	10,1
MgO											1,43
CaO	2,86	2,86	2,67	2,86	2,86	2,67	2,67	2,67	2,67	2,83	0,07
BaO											1,3
Tb ₂ O ₃			1,99			1,99	1,99	1,99	1,99		
SnO ₂	1,44		1,44	1,44	1,44	1,77	0,88	0,44		1,42	1,45
CeO ₂	0,33		0,33	0,33	0,33		0,22	0,44	0,88	0,33	0,33
ZrO ₂		1,22									
TiO ₂		0,55									
errechneter Wärmeausdehnungskoeff. (Alpha x10exp.-6/K)											
	10,49	10,45	10,52	10,41	10,56	10,52	10,54	10,54	10,54	10,55	10,44
anwendungstechnisch relevante Brenntemperatur											
in °C											
	950	950	960	950	950	950	950	950	950	950	930
Temperatur der Glasfritte (Min. / °C)											
	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/940
gemessener WAK											
	12,6	10,59	11,6	11,24	11,08	10,53	n.b.	n.b.	12,34	13,23	n.b.
optische Werte											
L*	80	78,9	80,3	83,3	78,1	82,6	79,5	80,2	75,2	76	71,3
transp.											
b*tra.-	32,9	33,6	27,6	24,4	36,1	28,5	32,5	31	33,2	33,8	15,2
b*ref.											

Ein Vergleich der Proben zeigt, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient der erfindungsgemäßen Glaskeramik steuerbar ist. So kann ein Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) im Bereich von $9,0$ bis $13,5 \times 10^{-6}/K$ eingestellt werden. Im Vergleich zu den aus EP 0 622 342 B1 bekannten Keramiken, die entweder einen zu geringen WAK ($\leq 11 \times 10^{-6}/K$) oder einen zu hohen WAK ($\geq 16 \times 10^{-6}/K$) aufweisen, kann die erfindungsgemäße Glaskeramik in den im Dentalbereich besonders wichtigen WAK-Bereich von $11,0$ bis $13,0 \times 10^{-6}/K$ für Verblendkeramiken eingestellt werden.

Versuche haben gezeigt, dass der SnO_2 – und/oder CeO_2 – Gehalt geeignet ist, die Kristallisation geringer Mengen an Leucit anzuregen, die für die Anhebung des WAK notwendig ist.

Ein Vergleich der Probe 13 mit 1,44 % SnO_2 mit einer Probe, in welcher entsprechend den Ansprüchen aus EP 0 622 342 B1 das SnO_2 durch ZrO_2 und TiO_2 ausgetauscht wurde (Probe „13 Zr/Ti“ in Tabelle), zeigt deutlich, dass bei letzterer Probe der WAK bei Annahme eines homogenen Glases ungefähr dem rechnerisch ermittelten Wert entspricht, was als Fehlen einer Leucit-Kristallisation gedeutet werden kann.

Die Beispiele zeigen, dass der WAK bei der erfindungsgemäßen Glaskeramik bei ausreichendem Al_2O_3 - Gehalt über den K_2O - Gehalt gesteuert werden kann. Diese Eigenschaft zeigen insbesondere die Proben 11 bis 14 und 21. Die Proben 15 und 16 verdeutlichen, dass auch der P_2O_5 – Gehalt, der das Maß der Phasentrennung des Glases bestimmt, Einfluss hat.

Durch zusätzliches Einschmelzen von CeO_2 und/oder Tb_2O_3 kann erreicht werden, dass die Glaskeramik fluoresziert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Einschmelzung von lediglich CeO_2 zu schwach bläulicher Fluoreszenz und von Tb_2O_3 zu einer stärkeren, aber für natürliche Zähne untypisch gelben Fluoreszenz führt. Nur mit einer Kombination beider Oxide wird eine starke, neutrale Fluoreszenz erreicht, wie dies die Proben 17 bis 20 zeigen. Die Proben 19 und 20 sind für die Fluoreszenz optimal.

Die Brenntemperatur der Glaskeramik kann über den Anteil an B_2O_3 , Li_2O und Na_2O gesteuert und dem gewünschten Wert angepasst werden, wie dies die Proben 10 und 12 zeigen. Die anwendungstechnisch relevanten Brenntemperaturen der erfindungsgemäßen Glaskeramiken liegen im Bereich von 870 °C bis 970 °C.

Die Probe 13 hat sämtliche bevorzugten Eigenschaften. Die Brenntemperatur und der WAK sind ideal und gleichzeitig sind die optischen Werte mit einer Transparenz von L^* (Transparenz) = 80 und einem Δb^* = 32,9 sehr gut. Im Vergleich dazu hat die gemäß EP 0 622 342 B1 nachvollzogene Keramik (Ivo. 15), nur ein Δb^* von 26,5 bei einer Transparenz von L^* (transp.) = 69,7.

Es ist zu erwähnen, dass die chemische Beständigkeit und Biegefestigkeit der dargestellten Beispiele die Forderungen der maßgeblichen Normen für Dentalkeramiken (ISO 9693) erfüllen.

Die beispielhaften Ausführungen gemäß der Proben 13, 15 und 16 zeigen den Einfluss des P_2O_5 – Gehaltes. Beispiel 13 mit einem P_2O_5 -Gehalt von 2,44 Gew.-% wird als optimal angesehen, während bei dem Beispiel 15 mit einem P_2O_5 -Gehalt von 2,04 Gew.-% die Transparenz auf Kosten der Opaleszenz erhöht ist und bei Beispiel 16 mit einem P_2O_5 -Gehalt von 2,85 Gew.-% eine erhöhte Opaleszenz bei verminderter Transparenz festzustellen ist.

Die Tabelle I zeigt auch Ausführungen (Proben 3, 4, 5, 6, 7 und 22), deren Zusammensetzungen außerhalb des beanspruchten Bereichs liegen. Dabei haben die Proben 3 bis 5 einen zu hohen K_2O -Gehalt und Probe 3 zusätzlich zu wenig CaO . Es hat sich gezeigt, dass diese beispielhaften Ausführungen schon im ungetemperten Zustand – vermutlich wegen zu starker Leucitkristallisation – zu trübe sind. Probe 6 ist trotz hohem Leucitgehaltes zwar transparent, da es wegen eines P_2O_5 -Gehalts von unter 1,5 Gew.-% nur geringe Neigung zur Entmischung hat, ist ihre Opaleszenz aber zu gering. Bei Probe 7 führt ein zu hoher B_2O_3 -Gehalt zu einer zu starken Trübung und bei Probe 22 wurde CaO durch MgO und BaO ersetzt, was zu einer verminderten Opaleszenz führt.

Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken wurden gemäß folgendem Herstellungsverfahren hergestellt:

1. Einwaage der Rohstoffe gemäß Angabe in Tabelle 1.
2. Mischen des Gemenges in einem Rhönradmischer.
3. Schmelzen des Gemenges in einem gasbeheizten Tropfliegelofen bei ca. 1500 °C.
4. Abschrecken der aus dem Ofen herauslaufenden Schmelze in einem Wasserbad.
5. Trocknen der Schmelze.
6. Kurzzeitiges Mahlen der so erhaltenen Fritte in einer Kugelmühle.
7. Tempern der Fritte auf folgende Weise:
 - Aufschichten der gemahlenen Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten
 - Einstellen dieser Platten in einen auf 960 °C aufgeheizten Elektroofen
 - Entnahme der Platten nach ca. 40 Minuten aus dem Ofen
 - Abschrecken des zusammengeschmolzenen Frittekuchen im Wasserbad.
8. Einfüllen der Fritte nach Trocknung in die Kugelmühle und Mahlen bis vorzugsweise ca. 10000 Umdrehungen.
9. Sieben der gemahlenen Fritte durch ein Sieb mit vorzugsweise 100 µm Maschenweite.

Zur Messung von Opaleszenz und Transparenz der Opalkeramik ist anzumerken, dass 3 Gramm der pulverförmigen Opalkeramik in einer Presse zu einer Ronde verdichtet wurden und diese bei der Anwendungstemperatur wie bei der Probe 13 von 950 °C in einem zahntechnischen Vakuumbrennofen zusammengesintert wurde. Diese so erhaltene Ronde hat eine Dicke von ca. 2,5 mm. Im Falle der Opaleszenz erscheinen diese Ronden bei Durchsicht orange-gelb, da vorrangig das nicht gestreute langwellige Licht ins Auge fällt. Bei Aufsicht gegen einen dunklen Hintergrund hingegen erscheint die Ronde bläulich, da in diesem Fall das stärker gestreute kurzwellige Licht gesehen wird.

Dieses Phänomen lässt sich mit einem Spektralphotometer quantitativ bestimmen. Hierzu werden im Photometer beispielsweise der Firma Minolta (CM-3610d) die L*,a*,b*-Werte in Transmission und in Reflexion auf schwarzem Grund gemessen, wobei ein 2°-Beobachter und Normlicht D65 vorausgesetzt werden. Im L*,a*,b*-Farbsystem steht

ein positiver b^* -Wert für den Gelbanteil des Lichtes, ein negativer b^* -Wert hingegen für seinen Blauanteil. Je höher der absolute Betrag, desto intensiver die Farbe.

Die opaleszierenden Ronden ergeben folglich bei Transmission positive- und bei Reflexion negative b^* -Werte. Je mehr die beiden b^* -Werte voneinander abweichen, desto stärker ist die Opaleszenz.

Der in Transmission gemessene L^* -Wert kann darüberhinaus als Maß für die Transparenz der Ronde verwendet werden.

Ästhetisch befriedigende Resultate bei Zahnrestorationen werden mit Opalkeramiken erreicht, deren Ronden ein Δb^* von mindestens 25 und L^* (transm.) von mindestens 75 aufweisen.

Patentansprüche

Opaleszierende Glaskeramik

1. Opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, enthaltend zumindest die Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO sowie Me(IV)O_2 ,
dadurch gekennzeichnet,
dass die opaleszierende Keramik ZrO_2 und TiO_2 frei ist, dass die Glaskeramik einen Me(II)O -Gehalt von weniger als 4 Gew.-% aufweist und dass der Me(IV)O_2 – Gehalt 0,5 bis 3 Gew.-% beträgt.
2. Opaleszierende Glaskeramik nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass sich Me(IV)O_2 aus 0 – 1 Gew.-% CeO_2 und 0 – 2,5 Gew.-% SnO_2 zusammensetzt.
3. Opaleszierende Glaskeramik nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Me(II)O -Gehalt 2 – 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5 – 3 Gew.-% beträgt.
4. Opaleszierende Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Glaskeramik folgende Komponenten enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO ₂	55 – 62
Al ₂ O ₃	13 – 17
B ₂ O ₃	0 – 2
P ₂ O ₅	1,5 – 3
Li ₂ O	0 – 2
Na ₂ O	7 – 12
K ₂ O	8 – 12
MgO	0 – 2
CaO	1 – 4
BaO	0 – 2
Tb ₂ O ₃	0 – 3
Me(IV)O ₂	0,5 – 3

wobei die angegebene Menge Me(IV)O₂ aus 0 – 1 Gew.-% CeO₂ und 0 – 2,5 Gew.-%
% SnO₂ gebildet ist.

5. Opaleszierende Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Glaskeramik folgende Komponenten enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO ₂	58 – 60
Al ₂ O ₃	14 – 15
P ₂ O ₅	2,3 – 2,6
Na ₂ O	9,5 – 10,5
K ₂ O	9 – 10
CaO	2,8 – 3,0
SnO ₂	1,3 – 1,6
CeO ₂	0,3 – 0,4
Tb ₂ O ₃	0 – 2,0

6. Opaleszierende Glaskeramik nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Erzielung einer fluoreszierender Eigenschaft CeO_2 und/oder Tb_2O_3 eingeschmolzen ist.
7. Opaleszierende Glaskeramik nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Glaskeramik einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) im Bereich von $9,0 - 13,5 \times 10^{-6}/\text{K}$, insbesondere $10,5 - 12,0 \times 10^{-6}/\text{K}$ aufweist.
8. Verfahren zur Herstellung einer opaleszierenden Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, insbesondere einer opaleszierenden Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, enthaltend zumindest die Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO sowie Me(IV)O_2 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das Verfahren folgende Verfahrensschritte umfasst:
- Einwaage und Mischen der Komponenten mit einem Mischungsverhältnis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6;
 - Schmelzen des Gemenges in einem Ofen;
 - Abschrecken der aus dem Ofen heraustretenden Schmelze in einem Wasserbad und anschließendes Trocknen;
 - Mahlen der so erhaltenen Fritte in einer Mühle;
 - Tempern der Fritte;
 - Abfüllen der Fritte nach Trocknung in eine Mühle und Mahlen der Fritte;
 - Sieben der gemahlenen Fritte durch ein Sieb, wobei der Siebdurchgang das Endprodukt bildet.

9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Tempern der Fritte in folgender Weise durchgeführt wird:
- Aufschichten der gemahlenen Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten,
 - Einstellen der Schamottplatten in einen auf eine Temperatur T mit $850\text{ °C} \leq T \leq 1000\text{ °C}$ aufgeheizten Ofen wie Elektroofen,
 - Entnahme der Platten aus dem Ofen nach einer Zeit t mit $30\text{ min} \leq t \leq 60$,
 - Abschrecken der zusammengeschmolzenen Frittekuchen in einem Wasserbad.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Komponenten in einem Rhönradmischer gemischt werden
11. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Gemenge in einem vorzugsweise gasbeheizten Tropfliegelofen geschmolzen wird.
12. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Fritte nach Trocknung in eine Kugelmühle abgefüllt und mit etwa 10 000 Umdrehungen pro Minute gemahlen wird.
13. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die gemahlene Fritte vorzugsweise durch ein Sieb mit einer Maschenweite M im Bereich von $80\text{ }\mu\text{m} \leq M \leq 120\text{ }\mu\text{m}$ vorzugsweise $M = 100\text{ }\mu\text{m}$ gesiebt wird.

14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 13,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das Zusammensintern durch Erwärmen des Granulats auf 870 bis 970 °C bewirkt wird.
15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) durch den K₂O-Gehalt auf einen Wert $9,0 \leq \text{WAK} \leq 13,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ eingestellt wird.
16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 15,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Brenntemperatur der opaleszierenden Glaskeramik über Anteile von B₂O₃, Li₂O und Na₂O gesteuert wird und vorzugsweise im Bereich von 870 °C bis 970 °C liegt.
17. Verwendung der opaleszierenden Glaskeramik nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial.
18. Verwendung nach Anspruch 17, wobei das opaleszierende Glas Bestandteil von Inlays, Onlays, Brücken oder Kronen ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C3/097 C03C4/00 A61K6/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 885 855 A (IVOCLAR AG) 23 December 1998 (1998-12-23) page 7, line 2-10; claims 1-21 ---	1-18
A	EP 0 622 342 A (IVOCLAR AG) 2 November 1994 (1994-11-02) page 2, line 43 -page 3, line 58; claims 1-10 ---	1-18
A	US 6 280 863 B1 (DRESCHER HELGA ET AL) 28 August 2001 (2001-08-28) column 3, line 1-67; claims 1-28 ---	1-18
A	US 6 022 819 A (KAISER LISA M ET AL) 8 February 2000 (2000-02-08) column 5, line 1-39; claims 1-56; examples 1-3 -----	1-18

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 2003

Date of mailing of the international search report

05/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Maurer, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06644

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0885855	A	23-12-1998	DE 19725555 A1	24-12-1998
			AT 235436 T	15-04-2003
			CA 2239865 A1	12-12-1998
			DE 59807608 D1	30-04-2003
			EP 0885855 A2	23-12-1998
			JP 2983962 B2	29-11-1999
			JP 11029342 A	02-02-1999
			US 6280863 B1	28-08-2001
EP 0622342	A	02-11-1994	DE 4314817 A1	03-11-1994
			AT 169605 T	15-08-1998
			AU 677987 B2	15-05-1997
			AU 6078694 A	03-11-1994
			CA 2122550 A1	31-10-1994
			DE 59406635 D1	17-09-1998
			EP 0622342 A1	02-11-1994
			US 5432130 A	11-07-1995
US 6280863	B1	28-08-2001	DE 19725555 A1	24-12-1998
			AT 235436 T	15-04-2003
			CA 2239865 A1	12-12-1998
			DE 59807608 D1	30-04-2003
			EP 0885855 A2	23-12-1998
			JP 2983962 B2	29-11-1999
			JP 11029342 A	02-02-1999
US 6022819	A	08-02-2000	US 6206958 B1	27-03-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C03C3/097 C03C4/00 A61K6/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C03C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 885 855 A (IVOCLAR AG) 23. Dezember 1998 (1998-12-23) Seite 7, Zeile 2-10; Ansprüche 1-21 ---	1-18
A	EP 0 622 342 A (IVOCLAR AG) 2. November 1994 (1994-11-02) Seite 2, Zeile 43 -Seite 3, Zeile 58; Ansprüche 1-10 ---	1-18
A	US 6 280 863 B1 (DRESCHER HELGA ET AL) 28. August 2001 (2001-08-28) Spalte 3, Zeile 1-67; Ansprüche 1-28 ---	1-18
A	US 6 022 819 A (KAISER LISA M ET AL) 8. Februar 2000 (2000-02-08) Spalte 5, Zeile 1-39; Ansprüche 1-56; Beispiele 1-3 -----	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

29. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Maurer, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/06644

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0885855	A	23-12-1998	DE 19725555 A1 24-12-1998
			AT 235436 T 15-04-2003
			CA 2239865 A1 12-12-1998
			DE 59807608 D1 30-04-2003
			EP 0885855 A2 23-12-1998
			JP 2983962 B2 29-11-1999
			JP 11029342 A 02-02-1999
			US 6280863 B1 28-08-2001
EP 0622342	A	02-11-1994	DE 4314817 A1 03-11-1994
			AT 169605 T 15-08-1998
			AU 677987 B2 15-05-1997
			AU 6078694 A 03-11-1994
			CA 2122550 A1 31-10-1994
			DE 59406635 D1 17-09-1998
			EP 0622342 A1 02-11-1994
			US 5432130 A 11-07-1995
US 6280863	B1	28-08-2001	DE 19725555 A1 24-12-1998
			AT 235436 T 15-04-2003
			CA 2239865 A1 12-12-1998
			DE 59807608 D1 30-04-2003
			EP 0885855 A2 23-12-1998
			JP 2983962 B2 29-11-1999
			JP 11029342 A 02-02-1999
US 6022819	A	08-02-2000	US 6206958 B1 27-03-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.